

Material for forming surfaces in contact with glass melts comprises an outer layer having fine silica glass particles, and an inner layer joined to the outer layer and having coarse silica glass particles

Publication number: DE10244040

Publication date: 2003-12-18

Inventor: ALOY-DOLS BARTOLOME (DE); POSTRACH STEFAN (DE); MEROLLA STEFANO (DE); BORENS MANFRED-JOSEF (DE)

Applicant: SCHOTT GLAS (DE)

Classification:

- international: *C03B5/167; C03B5/43; C03B19/06; C03B5/00; C03B19/06*; (IPC1-7): C03B5/43; C03B7/00; C03B20/00

- european: C03B5/167B; C03B5/43; C03B19/06

Application number: DE20021044040 20020921

Priority number(s): DE20021044040 20020921

Report a data error here

Abstract of DE10244040

Material for forming surfaces in contact with glass melts comprises: an outer layer having fine silica glass particles with a grain size of less than 50 microns; and an inner layer joined to the outer layer and having coarse silica glass particles of 1-20 mm.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 102 44 040 C 1

51 Int. Cl. 7:
C 03 B 5/43
C 03 B 7/00
C 03 B 20/00

21 Aktenzeichen: 102 44 040.9-45
22 Anmeldetag: 21. 9. 2002
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 18. 12. 2003

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE
74 Vertreter:
Dr. Weitzel & Partner, 89522 Heidenheim

72 Erfinder:
Aloy-Dols, Bartolomé, 55120 Mainz, DE; Postrach,
Stefan, Dr., 55126 Mainz, DE; Merolla, Stefano,
55129 Mainz, DE; Borens, Manfred-Josef, 55126
Mainz, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
JP 59-1 02 823 A

54 Material zum Bilden von Flächen, die von Glasschmelzen berührt werden und Verwendung

57 Die Erfindung betrifft ein Material zum Bilden von Flächen, die von Glasschmelze berührt werden
- mit einer schmelzeberührten äußeren Schicht, die feinkörnige Kieselglasteilchen mit einer Korngröße von unter 50 µm aufweist;
- mit einer sich an die äußere Schicht anschließenden inneren Schicht, die grobkörnige Kieselglasteilchen von 1 bis 20 mm Korngröße aufweist.

DE 102 44 040 C 1

DE 102 44 040 C 1

[0001] Die Erfindung betrifft das Herstellen von Glas. Der Herstellungsprozeß umfaßt bekanntlich das Herstellen einer Glasschmelze aus Scherben und/oder sogenanntem Gemenge, ferner das Läutern und das anschließende Homogenisieren. Im allgemeinen schließen sich weitere Verfahrensschritte an.

[0002] Bei allen diesen Verfahrensschritten werden Behälter, Rohrleitungen, Rührtiegel und sonstige Aggregate eingesetzt, bei welchen gewisse Flächen solcher Aggregate mit der Glasschmelze in Berührung gelangen. Hierzu gehören im einzelnen Schmelzwannen und -tiegel, Läuterwannen und -tiegel, Mischer, Rohrleitungen, Auslaufsysteme, Rührbehälter mit zugehörigen Rührern und so weiter.

[0003] Die Anforderungen an die Materialien, die solche schmelzberührten Flächen bilden, sind hoch. Solche Materialien müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. Zum einen muß vermieden werden, daß ein Stoffaustausch zwischen dem genannten Material einerseits und der Glasschmelze andererseits in Richtung auf die Glasschmelze stattfindet, so daß keinerlei Verunreinigungen in der Glasschmelze auftreten. Zum anderen muß ein Stoffaustausch in der umgekehrten Richtung vermieden werden. Insbesondere sollen die Materialien gegen die Glasschmelze möglichst resistent sein.

[0004] Bisher kommen als Werkstoffe für die genannten Aggregate Edelmetalle in Betracht, zum Beispiel Platin und Platinlegierungen. Aufgrund der hohen Beständigkeit dieser Metalle beziehungsweise -legierungen gegenüber den teilweise hoch aggressiven Schmelzen können hochreine Gläser hergestellt werden. Nachteilig sind die extrem hohen Kosten. Weitere produktionstechnische Nachteile sind die Gefahr der Bildung von sogenannten "Elektroblasen" aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit sowie der ungünstige Wärmehaushalt wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit der Metalle. Dies geht zum Beispiel beim Läuterprozeß in einem Läutertiegel mit einem Ablaufrohr auf folgende Erscheinungen zurück:

Nach dem Läuterprozeß und der Resorption der Restgase kann ein erhöhter Wassergehalt beispielsweise in einem Platin-Ablaufrohr zu einer starken sekundären Blasenbildung führen. Am Platin des Ablaufrohres spaltet sich das Wasser auf und der Wasserstoff des Wassers diffundiert durch das Platin in die Atmosphäre, wo es mit dem dort vorhandenen Luftsauerstoff wieder Wasser bildet. Der in der Glasschmelze zurück bleibende Sauerstoff des Wassers bildet O₂-Gasblasen, die sich vom Platin ablösen und als Sekundärblasen in Erscheinung treten.

[0005] Die Verwendung von Keramiken als Baumaterial für die genannten Aggregate ist sehr verbreitet. Keramiken, zum Beispiel auf Basis von Zirkonmullit sind erheblich kostengünstiger als die Edelmetalle. Allerdings führen bereits kleinste Verunreinigungen, die in diesen Keramiken von Natur aus vorliegen (z. B. Fe-Oxid), zu Blasenbildung in der Glasschmelze. Durch die deutlich geringere Korrosionsbeständigkeit von Keramiken lassen sich weiterhin keine hochreinen Gläser herstellen. Neben den oben erwähnten Blasen ist dadurch auch mit festen Fehlern (ablösende Keramikteilchen) und mit Schlieren zu rechnen. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die offene Porosität, die die Größe der Angriffsfläche bestimmt. Eine geringe offene Porosität wirkt sich dabei positiv auf die Standzeit aus.

[0006] Ein weiterer Nachteil von Keramik-Werkstoffen besteht darin, daß diese einem starken Angriff durch die Schmelze ausgesetzt sind. Bei Wannen, die aus Keramik-Bausteinen aufgebaut sind, kommt es häufig zu Korrosion, insbesondere im Bereich des Schmelzespiegels, so daß eine

häufige Erneuerung notwendig ist.

[0007] JP 59-102838 A beschreibt einen entglasungsbeständigen, geformten Gegenstand aus geschmolzenem Quarz.

[0008] Es sind weiterhin Werkstoffe aus Sinterquarzgut bekannt geworden. Diese Werkstoffe werden nach dem sogenannten Schlickergußverfahren hergestellt und sind aus bis zu 20 mm großen Kieselglasteilchen aufgebaut. Das Porenvolumen beträgt 5-15%. Für Anwendungen im Glaskontakt muß der Werkstoff eine hohe Reinheit aufweisen. Insbesondere müssen Verunreinigungen an Eisen- und/oder Eisenoxid sowie Titanoxid vermieden werden. Ebenfalls kritisch im Glaskontakt ist die Anwesenheit von Kohlenstoff. Organische Komponenten, zum Beispiel zur Beeinflussung der Rheologie, dürfen dem Schlicker somit nicht zugegeben werden. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich großformatige Bauteile nur herstellen, wenn der Schlicker einen ausreichenden Grobanteil aufweist, zum Beispiel 20 Gew.-% 1-5 mm. Ansonsten entstehen in den großformatigen Bauteilen während des Trocknungs- spätestens jedoch während des Brennprozesses innere Spannungen, welche zu Rißbildung und damit zum Bruch der Bauteile führen. Weiterhin ist die Festigkeit eines grobkörnigeren Gefüges höher als das eines feinkörnigen.

[0009] Die Restporosität solcher Werkstoffe ist relativ hoch und die chemische Beständigkeit von SiO₂-Glas gegenüber Glasschmelze ist gering. Dies hat zur Folge, daß die Glasschmelze auf Bauteile aus Sinterquarzgut stark korrodierend wirkt. Die Bauteile werden somit in relativ kurzer Zeit unbrauchbar und müssen ausgetauscht werden. Andererseits werden bei dieser Korrosion Partikel aus den Sinterquarz-Bauteilen herausgelöst. Sie gelangen in die Glasschmelze und führen für den Fall, daß sie sich nicht schnell genug auflösen, zu einer nicht akzeptablen Qualitätsverschlechterung.

[0010] Die einzelnen Kieselglasteilchen, aus denen die Sinterquarzguterzeugnisse aufgebaut sind, wandeln sich bei Einsatztemperaturen von $T > 1100^{\circ}\text{C}$ in Hoch-Cristobalit um (große Teilchen wandeln dabei langsamer um als kleine; den Umwandlungsprozeß bezeichnet man auch als Entglasung). Diese Kristallmodifikation weist eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber Glasschmelzen auf als das amorphe Kieselglas. Zu beachten ist, daß während des Herstellungsprozesses kein beziehungsweise nur wenig Cristobalit (max. 5%) gebildet wird, da sich bei ca. 270°C das Hoch- in das Tief-Cristobalit umwandelt. Diese Umwandlung ist mit einer Volumenänderung von 2-2,8% verbunden, welche jedes Bauteil zerstören würde. Aus diesem Grund kann die günstigere Kristallmodifikation erst während des Einsatzes entstehen. Voraussetzung für lange Standzeit des Bauteils ist, daß die Cristobalitisierung schneller voranschreitet als der Abtrag der Korrosion.

[0011] Der Nachteil einer zu langsamen Entglasung könnte durch einen feinkörnigen Gefügebau vermieden werden. Allerdings steigt mit abnehmender Teilchengröße die Gefahr, daß sich während der Herstellung zu hohe innere Spannungen in den Bauteilen entwickeln (siehe oben). Größere Bauteile mit ausreichenden Wändicken sind daher nicht realisierbar. Ebenfalls nicht realisierbar sind Bauteile mit hoher Festigkeit, denn bekanntermaßen nimmt mit kleiner werdenden Teilchengrößen auch die Festigkeit von Werkstoffen ab.

[0012] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Material anzugeben, das Bestandteil von Aggregaten zum Erzeugen und Verarbeiten einer Glasschmelze ist, das somit glasberührte Flächen aufweist, und bei welchem der Stoffaustausch zwischen dem genannten Material einerseits und der Glasschmelze andererseits minimiert ist oder gar nicht

auftritt. Außerdem soll die Bildung von Sekundärblasen oder sonstigen schädlichen, qualitätsmindernden Einflüssen vermieden werden.

[0013] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale von Anspruch 1 gelöst.

[0014] Der Grundgedanke der Erfindung besteht in einem Schicht-Aufbau des Materiales, umfassend eine äußere, feinkörnige Schicht und eine innere, grobkörnige Schicht, beide aus Kieselglasteilchen bestehend.

[0015] Bei Versuchen mit verschiedenen Korngrößenverteilungen wurde ein Sintermaterial auf Basis von Kieselglas gefunden, das überraschenderweise die oben genannten Nachteile von herkömmlichen Quarzglas-Sinterwerkstoffen nicht aufweist. Aufbauend auf diesen Versuchsergebnissen, bei denen sich bedingt durch den traditionellen Herstellungsgang – der Feinanteil des Gießschlickers wird durch die Kapillarkräfte der Gipsform in Richtung derselben gezogen und reichert sich an der Oberfläche an – eine feinkörnige Außenschicht (Dicke etwa 0,5 mm) ausgebildet hat, wurde ein Werkstoff mit gezieltem Schichtaufbau entwickelt. Dabei wird zunächst die feinkörnige Außenschicht nach dem sogenannten Hohlgußverfahren hergestellt. Der resultierende Hohlraum wird dann mit dem Schlicker, der grobkörniger aufgebaut ist, aufgefüllt.

[0016] Die äußere Schicht besteht aus Kieselglasteilchen < 40 µm und weist eine Stärke von bis zu 10 mm auf. Diese, im Einsatz dem Glas zugewandte Seite, besitzt alle oben genannten Vorteile von feinkörnigen Kieselglaswerkstoffen (hohe Cristobalitisierungsgeschwindigkeit und geringe Porosität woraus eine hohe Korrosionsbeständigkeit und ein niedriges Glasfehlerbildungspotential resultiert). Die daran anschließende Schicht besteht aus grobkörnigen Kieselglasteilchen (< 10 mm) und weist eine Dicke von 10–500 mm auf. Die grobkörnige Struktur dieser Schicht weist den Vorteil auf, daß bei der Herstellung nur geringe innere Spannungen entstehen, wodurch leicht größere Bauteile hergestellt werden können. Sie dient praktisch als Trägermaterial für die feinkörnige Außenschicht. Durch diese Kombination wird auch die Herstellung von Großformaten möglich, zum Beispiel 2300 × 1200 × 140 mm³ (Trägerplatte zur Glasbehandlung). Durch die Trägerschicht ergibt sich weiterhin der Vorteil, daß Bauteile realisiert werden können, die mechanische Kräfte übertragen können, zum Beispiel Rührer (feinkörnig aufgebaute Bauteile besitzen dazu nicht die entsprechende Festigkeit).

[0017] Bauteile, die aus diesem Material hergestellt sind, können ohne Probleme zur Glasherstellung eingesetzt werden. Edelmetallbauteile oder Edelmetall-verkleidete Bauteile können ohne Qualitätseinbußen durch dieses Material direkt ersetzt werden, sofern die mechanische Beanspruchung der Bauteile dies zuläßt.

[0018] Untersuchungen an Bauteilen aus diesem Material, die in der Glasherstellung eingesetzt waren, haben gezeigt, daß das günstige Verhalten des Materiales im wesentlichen auf die sehr schnelle Umwandlung der feinen äußeren Schicht in Cristobalit sowie eine schnelle Verdichtung aufgrund der hohen Sinteraktivität zurückzuführen sind. Dadurch entsteht in sehr kurzer Zeit eine relativ dichte Glaskontaktschicht mit hoher Beständigkeit gegenüber der Glasschmelze (keine Abgabe von "Steinen"; keine Entstehung von Blasen aufgrund chemischer Reaktionen).

[0019] Durch einen geschickten Materialaufbau und/oder eine entsprechende Oberflächenbehandlung kann die Wirkung noch verbessert werden:

1. Kombination mit einem Quarzglaseinsatz
Auf die Glaskontaktfläche eines aus dem genannten Material hergestellten Bauteils wird ein Kieselglas-

formstück auf- beziehungsweise eingeklebt, zum Beispiel in einen Auslauring. Der Kieselglaseinsatz wird dann sehr schnell durch die Glasschmelze (ohne wesentliche Beeinflussung der Qualität der selbigen aufgelöst. Die verbleibende Zeitspanne ist lang genug, um das darunter liegende feinkörnige Gefüge nach oben genanntem Mechanismus in Cristobalit umzuwandeln.

2. Verglasen der feinkörnigen Außenschicht mit Hilfe einer heißen Flamme oder durch Lasersintern.

3. Zusätzlich beschleunigte Cristobalit-Bildung
Durch Zugabe von Kristallisationsbeschleunigern (zum Beispiel Al₂O₃, CaO) kann die Cristobalitbildung der feinkörnigen Außenschicht zusätzlich beschleunigt werden, um noch schneller das notwendige Qualitätsniveau der Glasschmelze zu erreichen.

4. Gezielte Verunreinigung der feinkörnigen Außenschicht mit Alkalien, um durch eine Temperaturbehandlung eine Verglasung zu erzielen.

5. Mechanische Oberflächenbearbeitung: durch eine gezielte Oberflächenbehandlung, wie zum Beispiel Polieren oder Sandstrahlen, wird die oben beschriebene Verdichtung der äußeren Schicht im Einsatz beschleunigt.

6. Gezielte Infiltration der feinkörnigen Außenschicht zur weiteren Reduzierung der offenen Porosität.

7. Außerdem lassen sich Bauteile herstellen, die über eine lange Einsatzdauer eine hohe Formstabilität aufweisen müssen:

- Rohre
- Auslaufsysteme (Tropfringe, Auslaufringe, ...)
- Gegenlager für Dosiersysteme, Dichtflächen
- Statikmischer.
- Rührer und Portionierungssysteme

Patentansprüche

1. Material zum Bilden von Flächen, die von Glasschmelze berührt werden;

1.1 mit einer schmelzeberührten äußeren Schicht, die feinkörnige Kieselglasteilchen mit einer Korngröße von unter 50 µm aufweist;

1.2 mit einer sich an die äußere Schicht anschließenden inneren Schicht, die grobkörnige Kieselglasteilchen von 1 bis 20 mm Korngröße aufweist.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der äußeren Schicht zwischen 1 und 40 µm liegt.

3. Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der inneren Schicht zwischen 1 und 10 mm liegt.

4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht eine Dicke von 0,1 bis 10 mm aufweist.

5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht eine Dicke von 1 bis 200 mm aufweist.

6. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht verglast ist.

7. Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht mit Kieselglas überzogen ist.

8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht mit massiven Kieselglasteilen verklebt ist.

9. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht zur Beschleunigung

nigung der Entglasung gezielt verunreinigt ist.

10. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht bearbeitet ist.

11. Verwendung des Materiales gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Bilden von Glasschmelze-berührten Flächen eines Bauteiles.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65